

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-107016

(P2001-107016A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 J 175/06

識別記号

F I

C 0 9 J 175/06

テマコード* (参考)

4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-123781(P2000-123781)

(22) 出願日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(31) 優先権主張番号 特願平11-218319

(32) 優先日 平成11年8月2日 (1999.8.2)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002934

武田薬品工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号

(72) 発明者 笹野 茂年

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85

号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニ

一内

(72) 発明者 五十嵐 幸夫

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85

号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニ

一内

(74) 代理人 100103517

弁理士 岡本 寛之 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネート用接着剤

(57) 【要約】

【課題】 複合フィルムの内容物中に溶出する低分子量化合物を低減して、その内容物の性能などを損なわせることのない、ラミネート用接着剤を提供すること。

【解決手段】 ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含み、ポリオール成分中に、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを反応させることによって得られるポリエステルポリウレタンポリオールを含有するラミネート用接着剤であって、そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり 0.5 mL/cm² の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物の濃度が、ガスクロマトグラフィー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、0.5 ppb 以下にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含み、ポリオール成分中に、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを反応させることによって得られるポリエステルポリウレタンポリオールを含有するラミネート用接着剤であって、

そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり0.5 mL/cm²の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物の濃度が、ガスクロマトグラフー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、0.5 ppb以下であることを特徴とする、ラミネート用接着剤。

【請求項2】 ポリエステルポリオールが、ダイマー酸を含有することを特徴とする、請求項1に記載のラミネート用接着剤。

【請求項3】 ポリエステルポリオールが、フタル酸および主鎖炭素数6～7のグリコールを含有することを特徴とする、請求項1または2に記載のラミネート用接着剤。

【請求項4】 ポリエステルポリオール中の未反応グリコールが、0.1重量%以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のラミネート用接着剤。

【請求項5】 ポリエステルポリウレタンポリオールを得るためのポリイソシアネートが、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートおよび／またはジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートを含有することを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のラミネート用接着剤。

【請求項6】 そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり0.5 mL/cm²の水によって抽出された抽出水中の環状ウレタン化合物の濃度が、ガスクロマトグラフー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、0.5 ppb以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のラミネート用接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ラミネート用接着剤、詳しくは、食品、飲料、医薬品および医薬部外品等の包装材料、あるいは、ハードディスク等の電子部品の包装材料等、各種の産業分野において使用される包装材料を製造するために有用なラミネート用接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】現在まで、食品、飲料、医薬品および医薬部外品等の包装材料、あるいは、ハードディスク等の電子部品の包装材料等、各種の産業分野において使用される包装材料として、例えば、プラスチックフィルム、

アルミニウム等の金属箔、金属蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルム等を接着剤を用いてラミネート加工することによって得られる複合フィルムが広く使用されている。

【0003】このような包装材料の製造に使用されるラミネート用接着剤としては、ポリイソシアネートと、ポリエステルポリオールやポリエステルポリウレタンポリオールとを組み合わせて使用する二液反応型のエステル系ウレタン接着剤が、優れた接着性能を有する等の理由から最も多く使用されている。

【0004】一方、ポリエステルポリオールは、その製造において、環状エステル化合物を副生することが知られており、その生成を回避することはこれまで困難と考えられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、近年になって、包装材料から内容物中に溶出する物質に関する研究が進み、接着剤から、低分子量化合物が内容物中に溶出して、この低分子量化合物が、未だその因果関係は明らかではないが、内容物が本来有する性能、例えば、食品や飲料が本来有する臭味や、電子部品が本来有する性能を損わせる原因の1つとなっている可能性が示唆されるようになってきている。

【0006】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、複合フィルムの内容物中に溶出する低分子量化合物を低減して、その内容物が本来有する性能を損なわせることのない、ラミネート用接着剤を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含み、ポリオール成分中に、ポリエステルポリオールおよび／またはポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを反応させることによって得られるポリエステルポリウレタンポリオールを含有するラミネート用接着剤であって、そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり0.5 mL/cm²の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物の濃度が、ガスクロマトグラフー水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、0.5 ppb以下であることを特徴としている。

【0008】また、本発明のラミネート用接着剤では、ポリエステルポリオールが、ダイマー酸を含有していることが好ましく、さらには、フタル酸および主鎖炭素数6～7のグリコールを含有していることが好ましい。

【0009】また、本発明のラミネート用接着剤では、ポリエステルポリオール中の未反応グリコールが、0.1重量%以下であることが好ましく、ポリオール成分中にポリエステルポリウレタンポリオールを含有している場合には、そのポリエステルポリウレタンポリオールを

得るためのポリイソシアネートが、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートおよび/またはジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートであることが好ましい。

【0010】さらに、本発明のラミネート用接着剤では、そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり0.5 mL/cm²の水によって抽出された抽出水中の環状ウレタン化合物の濃度が、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器で測定したジブチルфтаレート換算値で、0.5 ppb以下であることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のラミネート用接着剤は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを含んでいる。

【0012】ポリイソシアネート成分としては、ポリウレタンの製造に通常用いられるポリイソシアネートでよく、例えば、ポリイソシアネート単量体およびその誘導体等が挙げられる。

【0013】ポリイソシアネート単量体としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、例えば、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-または1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンもしくはその混合物等の脂環族ジイソシアネート、例えば、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物、1, 3-または1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼンもしくはその混合物等の芳香族ジイソシアネート、例えば、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネートもしくはその混合物、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。

【0014】また、ポリイソシアネート単量体の誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネート単量体の二量体、三量体などや、例えば、上記したポリイソシアネート単量体と、水、多価アルコール、炭酸ガスなどとの反応によりそれぞれ得られる、ビウレット変性体、アロファネート変性体、オキサジアジントリオン変性体などが挙げられる。これらポリイソシアネート成分は、2種以上併用してもよい。

【0015】ポリオール成分としては、ポリウレタンの製造に通常用いられるポリオールでよく、好ましくは、ポリエステルポリオールおよびポリエステルポリウレタンポリオールが挙げられる。

【0016】ポリエステルポリオールは、公知のエステル化反応、すなわち、多塩基酸と多価アルコールとの縮合反応や、あるいは、多塩基酸のアルキルエステルと多価アルコールとのエステル交換反応により得ることがで

きる。

【0017】多塩基酸およびそのアルキルエステルとしては、好ましくは、ダイマー酸や、オルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのフタル酸もしくはそれらのジアルキルエステルまたはそれらの混合物等が挙げられる。なお、ダイマー酸は、通常、工業用原料として入手し得る、主成分が炭素数18の不飽和脂肪酸の2量体からなるものであって、その他に、モノマー酸およびトリマー酸を含むものである。

【0018】また、多価アルコールとしては、好ましくは、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 9-ノナンジオール、シクロヘキサジメタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等のグリコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のジメチロールアルカン酸、もしくはそれらの混合物が挙げられる。

【0019】これら多塩基酸および多価アルコールのうち、多塩基酸としては、とりわけ、ダイマー酸およびイソフタル酸が好ましく、また、多価アルコールとしては、グリコール、さらに、イソフタル酸を使用する場合には、主鎖にエーテル結合を含まず、主鎖炭素数が6~7のグリコール、とりわけ、1, 6-ヘキサジオールが好ましい。なお、グリコールにおける主鎖とは、2つの水酸基に挟まれた分子鎖を指し、主鎖炭素数とは、その分子鎖に存在する炭素の数をいう。

【0020】多塩基酸として、ダイマー酸とイソフタル酸、多価アルコールとして、グリコールと1, 6-ヘキサジオールが好ましい理由として、ダイマー酸とグリコールとの反応で生成するダイマー酸とグリコールの環状エステル化合物がフィルムを介して溶出しないこと、また、イソフタル酸と1, 6-ヘキサジオールとの反応で生成するイソフタル酸2分子と1, 6-ヘキサジオール2分子との環状エステル化合物がフィルムを介して溶出しにくいことが挙げられる。

【0021】なお、例えば、イソフタル酸と主鎖炭素数が5以下のグリコールとを反応させると、イソフタル酸2分子とグリコール2分子との環状エステル化合物を生成して、この環状エステル化合物がフィルムを介して溶出する場合があります。また、イソフタル酸と主鎖炭素数が8以上のグリコールとを反応させると、イソフタル酸1分子とグリコール1分子との環状エステル化合物を生成して、この環状エステル化合物がフィルムを介して溶出する場合があります。そのため、より具体的には、ダイマー酸と上記したグリコール、イソフタル酸と1, 6-ヘキサジオール、ダイマー酸およびイソフタル酸と1, 6-

ーヘキサンジオールを組み合わせが最も好ましい。

【0022】このようなポリエステルポリオールを得るためのエステル化反応の条件は、公知の条件でよく、得られるポリエステルポリオールは、その数平均分子量が、約500～10000、好ましくは、約1000～5000である。

【0023】また、得られるポリエステルポリオール中の未反応グリコールが、0.1重量%以下であることが好ましい。それを超えると、ポリイソシアネート成分と反応させる場合、あるいはポリエステルポリウレタンポリオールを得る場合において、そのポリエステルポリオールとポリイソシアネート単量体とを反応させた時に、ポリイソシアネート単量体の種類によっては、未反応グリコールと反応して環状ウレタン化合物を生成し、これがフィルムを介して溶出する場合がある。なお、このようなポリエステルポリオール中の未反応グリコール含量は、例えば、ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）によって求めることができる。なお、ポリエステルポリオール中の未反応グリコールを、0.1重量%以下とするには、例えば、エステル化反応後に未反応グリコールを減圧除去するなど、公知の除去操作を行えばよい。

【0024】ポリエステルポリウレタンポリオールは、上記したポリエステルポリオールと、上記したポリイソシアネート単量体とを、公知のウレタン化反応の条件で反応させることによって得ることができる。ポリエステルポリオールと反応させるポリイソシアネート単量体は、適宜、好適なポリイソシアネート単量体を選択すればよいが、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートおよび／またはジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートを用いることが好ましい。ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートおよび／またはジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートは、グリコールとの環状ウレタン化合物を生成しにくいいため、ポリエステルポリオール中の未反応グリコール含量を考慮しなくてもよい。

【0025】また、ポリエステルポリオールとポリイソシアネート単量体とを反応させる割合は、ポリエステルポリオールの水酸基に対するポリイソシアネート単量体のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が、1未満、好ましくは、0.5～0.95であればよい。このようにして得られるポリエステルポリウレタンポリオールは、その数平均分子量が、好ましくは、約1000～100000、さらに好ましくは、約5000～200000である。

【0026】なお、ポリエステルポリウレタンポリオールは、上記したポリエステルポリオールとともに、上記した多価アルコールを、上記したポリイソシアネート単量体と、上記したウレタン化反応の条件で反応させることによって得るようにしてもよい。すなわち、ポリエ

テルポリオール、多価アルコールおよびポリイソシアネート単量体を、ポリエステルポリオールおよび多価アルコールの水酸基に対するポリイソシアネート単量体のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が、1未満、好ましくは、0.5～0.95となるような割合で反応させてもよい。

【0027】そして、上記したポリイソシアネート成分とポリオール成分とを配合することにより、本発明のラミネート用接着剤を得ることができる。ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを配合する割合は、ポリオール成分中の水酸基に対するポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の当量比（ NCO/OH ）が、0.4以上10.0以下、さらには、0.5以上5.0以下であることが好ましい。ポリイソシアネート成分とポリオール成分との好ましい組み合わせとしては、例えば、ポリイソシアネート単量体の誘導体とポリエステルポリオール、ポリイソシアネート単量体の誘導体とポリエステルポリウレタンポリオール、ポリイソシアネート単量体の誘導体とポリエステルポリオールおよびポリエステルポリウレタンポリオールが挙げられる。

【0028】さらに、本発明のラミネート用接着剤には、シランカップリング剤、リンの酸素酸またはその誘導体等の接着性付与を目的とした添加剤、および硬化反応を調節するための公知の触媒等を、本発明のラミネート用接着剤の性能を阻害しない範囲において配合してもよい。

【0029】このようにして得られる本発明のラミネート用接着剤は、主として、複合フィルムをラミネート加工によって製造するときの接着剤として使用される。すなわち、ラミネート加工は、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を有機溶剤で希釈して配合し、本発明のラミネート用接着剤を調製した後、溶剤型ラミネータによって、この接着剤を各フィルム表面に塗布し、溶剤を揮散させた後、接着面を貼り合わせ、その後常温または加温下において養生して硬化させる方法や、あるいは、ポリイソシアネート成分とポリオール成分との配合粘度が、常温～100℃で、約100～10000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは、約100～5000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ の場合には、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分をそのまま配合し、本発明のラミネート用接着剤を調製した後、無溶剤型ラミネータによって、この接着剤を各フィルム表面に塗布し、接着面を貼り合わせ、その後常温または加温下において養生して硬化させる方法などにより行なうことができる。通常、塗布量は、溶剤型の場合、溶剤揮散後で、約2.0～5.0 g/m^2 、無溶剤型の場合、約1.0～3.0 g/m^2 であることが好ましい。

【0030】また、ラミネートされるフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等のプ

ラスチックフィルム、例えば、アルミニウム等の金属箔、金属蒸着フィルム、シリカ蒸着フィルム、ステンレス、鉄、銅、鉛等の金属フィルム等が挙げられる。また、その厚みは、例えば、プラスチックフィルムの場合には、5～200 μ mであることが好ましい。

【0031】そして、本発明のラミネート用接着剤は、このようにしてラミネートされた複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり0.5mL/cm²の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物の濃度が、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、0.5ppb以下とされている。0.5ppb以下であれば、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、複合フィルムの内容物中への、接着剤に起因する環状エステル化合物の溶出が極端に少ない。

【0032】また、本発明のラミネート用接着剤は、このようにしてラミネートされた複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり0.5mL/cm²の水によって抽出された抽出水中の環状ウレタン化合物の濃度が、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、0.5ppb以下とされていることが好ましい。0.5ppb以下であれば、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、複合フィルムの内容物中への、接着剤に起因する環状ウレタン化合物の溶出が極端に少ない。

【0033】このような環状エステル化合物および環状ウレタン化合物の濃度は、例えば、上記のようにしてラミネート加工によって製造された複合フィルムから袋を作製して、その内容物としてイオン交換蒸留水を、複合フィルムの単位面積当たり0.5mL/cm²となる量で充填し、この袋を、加圧下で熱水滅菌を行なった後、内容水を、例えば、液-固抽出、液-液抽出など、実質的にすべての環状エステル化合物および環状ウレタン化合物を回収し得る公知の方法によって抽出し、これをサンプルとして、ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）で測定することにより求めることができる。

【0034】なお、定量は、ガスクロマトグラフの水素炎イオン化検出器で、標準物質としてジブチルフタレートを使用して、そのジブチルフタレート濃度への換算値として求めればよく、例えば、ジブチルフタレートの検出限界を抽出水中の環状エステル化合物および環状ウレタン化合物の濃度に換算した値が、0.5ppbである場合には、環状エステル化合物および環状ウレタン化合物が検出されるか否かによって、ジブチルフタレート換算値で0.5ppb以下であるか否かを判定することができる。

【0035】本発明のラミネート用接着剤では、このようにして測定される環状エステル化合物の濃度が0.5ppb以下であるため、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、複合フィルムの内容物中への、接着剤に

起因する環状エステル化合物の溶出が極端に少なく、そのため、食品や飲料等が充填されている場合にも、その食品や飲料等が本来有する臭味を損わせることがなく、また、微量の異物の混入でも問題となるハードディスクなどの電子部品を包装する場合にも、その電子部品が本来有する性能を損わせることがなく、これらを含む各種の産業用品を包装する包装材料を製造するためのラミネート用接着剤として好適に使用することができる。

【0036】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の「部」および「%」は特に記載がない限り全て重量基準である。

【0037】製造例1（ポリエステルポリオールaの製造）

ダイマー酸831.2g、エチレングリコール159.8gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、数平均分子量約1000のポリエステルポリオールaを得た。なお、このポリエステルポリオールa中の未反応グリコールは、1.5重量%であった。なお、この未反応グリコール含量は、ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）によって求めた。

【0038】製造例2（ポリエステルポリオールbの製造）

イソフタル酸590.0g、1,6-ヘキサンジオール543.3gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、系内を減圧し、0.1mmHgで、未反応グリコールの除去を行ない、数平均分子量約1500のポリエステルポリオールbを得た。なお、このポリエステルポリオールb中の未反応グリコールは、0.08重量%であった。

【0039】製造例3（ポリエステルポリオールcの製造）

イソフタル酸590.0g、1,6-ヘキサンジオール543.3gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、数平均分子量約1000のポリエステルポリオールcを得た。なお、このポリエステルポリオールc中の未反応グリコールは、1.7重量%であった。

【0040】製造例4（ポリエステルポリオールdの製造）

イソフタル酸371.5g、1,6-ヘキサンジオール413.2g、酢酸亜鉛0.1gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、ダイマー酸320.0gを加え、180～220℃でエステル化反応を行ない、数平均分子量約1500のポリエステルポリオールdを得た。なお、このポリエステルポリオールd中の未反応グ

リコールは、1.0重量%であった。

【0041】製造例5（ポリエステルポリオールeの製造）

イソフタル酸176.4g、1,7-ヘプタンジオール221.7gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、ダイマー酸151.9gを加え、180～220℃でエステル化反応を行ない、数平均分子量約1500のポリエステルポリオールeを得た。なお、このポリエステルポリオールe中の未反応グリコールは、1.0重量%であった。

【0042】製造例6（ポリエステルポリオールfの製造）

ジメチルイソフタレート600.4g、1,6-ヘキサジオール169.2g、2-メチル-1,8-オクタンジオール（85%）と1,9-ノナンジオール（15%）の混合物458.3g、チタネートライソプロボキシド0.1gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル交換反応を行なった。所定量のメタノールを留出後、数平均分子量約1000のポリエステルポリオールfを得た。なお、このポリエステルポリオールf中の未反応グリコールは、1,6-ヘキサジオールが0.5重量%、2-メチル-1,8-オクタンジオールと1,9-ノナンジオールとの合計が1.0重量%であった。

【0043】製造例7（ポリエステルポリオールgの製造）

イソフタル酸314.0g、1,6-ヘキサジオール138.6g、3-メチル-1,5-ペンタンジオール277.3g、酢酸亜鉛0.1gをそれぞれ添加し、窒素気流下180～220℃でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、ダイマー酸360.7gを加え、180～220℃でエステル化反応を行ない、数平均分子量約2000のポリエステルポリオールgを得た。なお、このポリエステルポリオールg中の未反応グリコールは、1,6-ヘキサジオールが0.4重量%、3-メチル-1,5-ペンタンジオールが0.5重量%であった。

【0044】製造例8（ポリエステルポリオールhの製造）

イソフタル酸529.4g、エチレングリコール128.8g、ネオペンチルグリコール302.4gを窒素気流下180～220℃でエステル化反応を行なった。所定量の水を留出後、セバチン酸214.8gを加え、180～220℃でエステル化反応を行ない、数平均分子量約3000のポリエステルポリオールhを得た。この全量を酢酸エチル428.6gに溶解し固形分70%の溶液とした。なお、このポリエステルポリオールh中の未反応グリコールは、エチレングリコールが0.2重量%、ネオペンチルグリコールが0.3重量%であつ

た。

【0045】製造例9（ポリエステルポリウレタンポリオールAの製造）

ポリエステルポリオールa400g、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート83.8gをそれぞれ添加し、窒素雰囲気下100～110℃でウレタン化反応を行なった。反応後、酢酸エチル483.8gを加えて固形分50%の溶液としたポリエステルポリウレタンポリオールAを得た。

【0046】製造例10（ポリエステルポリウレタンポリオールBの製造）

製造例9と同様の方法にて、ポリエステルポリオールb400g、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート47.4g、および酢酸エチル447.4gから、固形分50%のポリエステルポリウレタンポリオールBを得た。

【0047】製造例11（ポリエステルポリウレタンポリオールCの製造）

製造例9と同様の方法にて、ポリエステルポリオールc400g、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート71.1g、および酢酸エチル471.1gから、固形分50%のポリエステルポリウレタンポリオールCを得た。

【0048】製造例12（ポリエステルポリウレタンポリオールDの製造）

製造例9と同様の方法にて、ポリエステルポリオールc400g、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート83.8g、および酢酸エチル483.8gから、固形分50%のポリエステルポリウレタンポリオールDを得た。

【0049】製造例13（ポリエステルポリウレタンポリオールEの製造）

製造例9と同様の方法にて、ポリエステルポリオールd350g、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート48.9g、および酢酸エチル398.9gから、固形分50%のポリエステルポリウレタンポリオールEを得た。

【0050】製造例14（ポリエステルポリウレタンポリオールFの製造）

製造例9と同様の方法にて、ポリエステルポリオールa200g、ポリエステルポリオールb200g、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート69.6g、および酢酸エチル469.6gから、固形分50%のポリエステルポリウレタンポリオールFを得た。

【0051】製造例15（ポリエステルポリウレタンポリオールGの製造）

製造例9と同様の方法にて、ポリエステルポリオールe400g、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート55.9g、および酢酸エチル455.9gから、固形分50%のポリエステルポリウレタンポリオ

ールGを得た。

【0052】製造例16（ポリエステルポリウレタンポリオールHの製造）

製造例9と同様の方法にて、ポリエステルポリオールf 400g、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート71. 1g、および酢酸エチル471. 7gから、固形分50%のポリエステルポリウレタンポリオールHを得た。

【0053】製造例17（ポリエステルポリウレタンポリオールIの製造）

製造例9と同様の方法にて、ポリエステルポリオールg 350g、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート31. 1g、および酢酸エチル381. 1gから、固形分50%のポリエステルポリウレタンポリオールIを得た。

【0054】製造例18（ポリエステルポリウレタンポリオールJの製造）

ポリエステルポリオールh 647. 3g、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート55. 2gをそれぞれ添加して、窒素雰囲気下75℃でウレタン化反応を行なった。反応後、酢酸エチル314. 1gを加えて固形分50%の溶液としたポリエステルポリウレタンポリオールJを得た。

【0055】製造例19（ポリエステルポリウレタンポリオールKの製造）

ポリエステルポリオールd 350g、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート45. 8g、および酢酸エチル150gをそれぞれ添加して、窒素雰囲気下75℃でウレタン化反応を行なった。反応後、酢酸エチル245. 8gを加えて固形分50%の溶液としたポリエステルポリウレタンポリオールKを得た。

【0056】製造例20（ポリエステルポリウレタンポリオールLの製造）

製造例9と同様の方法にて、ポリエステルポリオールa 320g、ジメチロールプロピオン酸2. 2g、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート71. 8g、および酢酸エチル394. 0gから、固形分50%のポリエステルポリウレタンポリオールLを得た。

【0057】製造例21（ポリイソシアネートAの製造）

イソシアネート基含有量17. 3%の3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネートの三量体（ヴェスタナートT1890/100：Huls社（株）製）70gを酢酸エチル30gに溶解し、固形分70%の溶液を得た。以下この溶液をポリイソシアネートAという。

【0058】製造例22（ポリイソシアネートBの製造）

キシリレンジイソシアネート188. 2gを90℃に加熱し、トリメチロールプロパン44. 7gを徐々に加え

2時間反応した。次いで酢酸エチル7. 7. 6gを加え均一混合した。固形分75%、イソシアネート基含有量13. 5%、25℃粘度1800mPa・sの溶液を得た。以下この溶液をポリイソシアネートBという。

【0059】製造例23（ポリイソシアネートCの製造）

ヘキサメチレンジイソシアネート100g、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド0. 01gの混合液を60℃で1時間トリマー化反応を行なった。次いで、120℃、0. 1mmHgで未反応モノマーを除去し、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー35gを得た。このトリマーは、固形分100%で、未反応モノマー含量0. 1%、イソシアネート基含有量21%、25℃粘度2000mPa・sであった。以下ポリイソシアネートCという。

【0060】実施例および比較例の調製および評価

以上のようにして得られたポリエステルポリオールd、ポリエステルポリウレタンポリオールA～L、ポリイソシアネートA～Cを、表1に記載するように配合して、実施例1～12および比較例1～3のラミネート用接着剤を調製した。次いで、得られた各実施例および各比較例のラミネート用接着剤を使用して、後述の方法で複合フィルムを作製した後、それぞれの複合フィルムについての溶出試験を行なった。その結果を表2に示す。

【0061】複合フィルムの作製

ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み12μm）／アルミニウム箔（9μm）／未延伸ポリプロピレンフィルム（厚み70μm、表面コロナ処理）の3層からなる複合フィルムを以下に記載する方法で作製した。

【0062】すなわち、表1に記載の各実施例および各比較例のラミネート用接着剤を、予めポリエチレンテレフタレートフィルムとアルミニウム箔とを貼り合わせた2層複合フィルム（アルミニウム面に、ドライラミネータあるいは無溶剤型ラミネータにより、単位面積当たりの接着剤固形分重量2. 5g/m²で塗布し、塗布面を未延伸ポリプロピレンフィルムと貼り合わせた。その後、これらの貼り合わせフィルムを50℃、3日間の条件で養生し、接着剤を硬化させた。

【0063】溶出試験

上記のようにして作製した複合フィルムから袋を作製し、内容物としてイオン交換蒸留水を、袋内面の単位面積当たり0. 5mL/cm²となる量で充填した。この袋を120℃、30分間、2. 0kg/cm²の加圧下で熱水滅菌を行なった後、内容水をオクタデシル基で修飾された固相で抽出し、抽出物を元の水の100分の1の量のメタノールに溶解させたものをサンプルとして、ガスクロマトグラフ法（水素炎イオン化検出器）により測定を行ない、環状エステル化合物および環状ウレタン化合物の有無を観察し、溶出物が認められた場合は、ガスクロマトグラフ質量分析装置でその構造を特定した。

なお、このガスクロマトグラフ（水素炎イオン化検出器）のジブチルフタレート（メタノール溶液での検出限界は、50ppbで、この溶出試験における抽出水中の環状エステル化合物および環状ウレタン化合物の濃度に*

* 換算した場合の検出限界は、0.5ppbであった。

【0064】

【表1】

ラミネート 用接着剤	ポリオール成分														ポリイソシア ネート成分		
	ポリエステル ポリオール	ポリエステルポリウレタンポリオール															
	d	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	A	B	C	
実施例1	100												12				
実施例2	100														10		
実施例3	100															8.5	
実施例4		100											12				
実施例5			100										12				
実施例6				100									12				
実施例7					100								12				
実施例8						100							12				
実施例9	100												12			20	
実施例10								100					12				
実施例11												100				6.5	
実施例12													100	12			
比較例1									100					12			
比較例2										100				12			
比較例3											100			12			

【0065】

【表2】

接着剤組成物No.	環状エステル化合物溶出の有無	観測される環状エステル化合物の構造	環状ウレタン化合物溶出の有無	観測される環状ウレタン化合物の構造
実施例	1	無し	無し	
	2	無し	無し	
	3	無し	無し	
	4	無し	無し	
	5	無し	有り	IPDI/HD
	6	無し	無し	
	7	無し	無し	
	8	無し	無し	
	9	無し	無し	
	10	無し	無し	
	11	無し	無し	
	12	無し	無し	
比較例	1	有り	有り	IPDI/MOD,IPA/ND
	2	有り	有り	IPDI/HD,IPDI/MPD
	3	有り	無し	

表中の略号は以下の通り。

IPA:イソフタル酸, SBA:セバチン酸,

MOD:2-メチル-1, 8-オクタジオール, ND:1, 9-ノナンジオール, HD:1, 6-ヘキサジオール

MPD:3-メチル-1, 5-ペンタンジオール, EG:エチレングリコール, NPG:ネオペンチルグリコール

IPDI:3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート

【0066】

【発明の効果】本発明のラミネート用接着剤は、そのラミネート用接着剤によって接着された複合フィルムから、複合フィルムの単位面積当たり0.5mL/cm²の水によって抽出された抽出水中の環状エステル化合物の濃度が、ガスクロマトグラフ-水素炎イオン化検出器で測定したジブチルフタレート換算値で、0.5ppb以下であるため、従来のエステル系ウレタン接着剤に比較して、複合フィルムの内容物中への、接着剤に起因す

る環状エステル化合物の溶出が極端に少なく、そのため、食品や飲料等が充填されている場合にも、その食品や飲料等が本来有する臭味を損わせることがなく、また、微量の異物の混入でも問題となるハードディスクなどの電子部品を包装する場合にも、その電子部品が本来有する性能を損わせることがなく、これらを含む各種の産業用品を包装する包装材料を製造するためのラミネート用接着剤として好適に使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 EF111 EF291 EF301 LA01
LA11 MA02 MA03 MA10 MA11
MB03 NA08